


第十三章

热力学基础



主要内容:

§13-1 准静态过程 功 热量

§13-2 热力学第一定律 内能

§13-3 理想气体的等体过程和等压过程 摩尔热容

§13-4 理想气体的等温过程和绝热过程

§13-5 循环过程 卡诺循环

§13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

§13-7 熵 熵增加原理

§13-8 热力学第二定律的统计意义

热 学

研究方法:

统计物理学: 从牛顿力学出发, 采用统计方法研究宏观量的微观本质。

热力学: 从能量观点出发, 研究热力学系统在状态变化过程中热与功转换的关系 (热力学第一定律) 和条件 (热力学第二定律), 是宏观理论。

§13-1 准静态过程 功 热量

1. 几个基本概念

(1) 热力学系统（简称系统）（工作物质）

由大量微观粒子所组成的宏观物体。

(2) 外界

能够与所研究的系统发生相互作用的其它物体。

(3) 系统分类

孤立系统——与外界无能量交换、无物质交换

封闭系统——与外界有能量交换、无物质交换

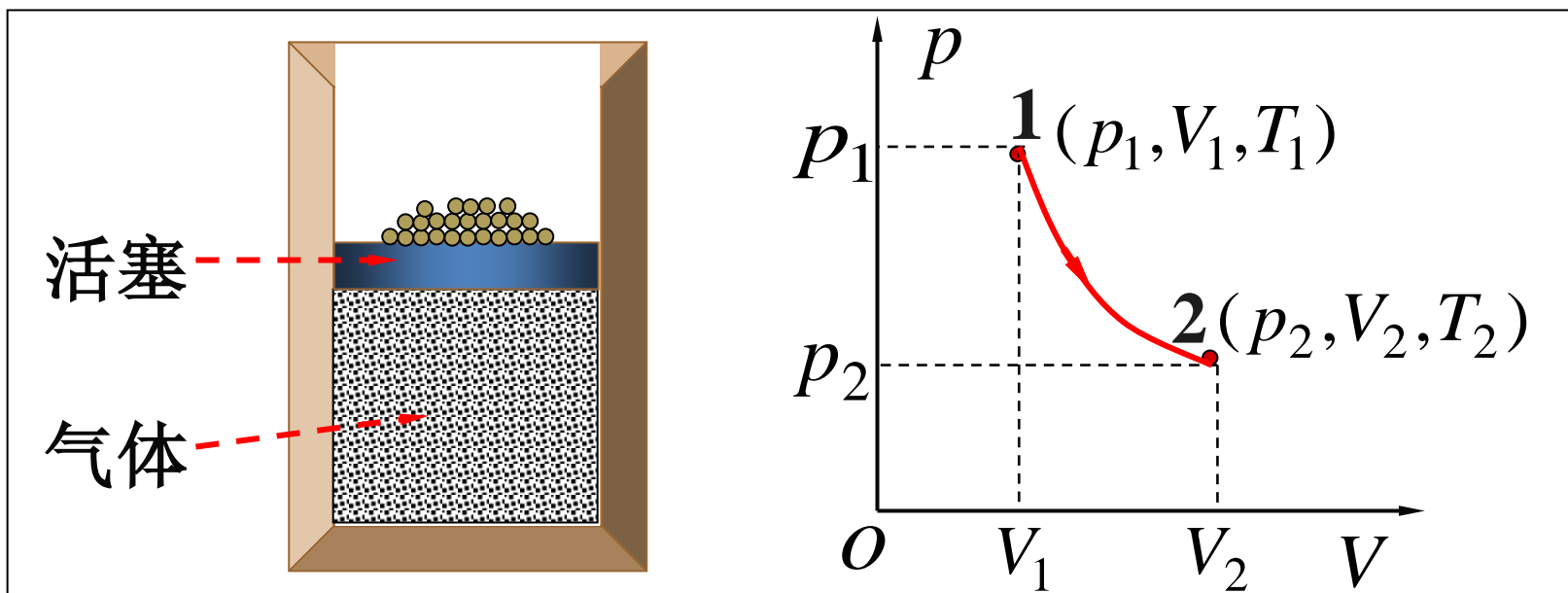
开放系统——与外界有能量交换、有物质交换

2. 准静态过程(理想化过程)

从一个平衡态到另一平衡态所经过的每一中间状态均可近似当作平衡态的过程。

每一个中间态都有确定的 p 、 V 、 T ，在 p - V 、 p - T 、 V - T 图上都可以找到对应的曲线（过程曲线）。

描述该曲线的方程称为过程方程。



改变系统状态的方法

{ 做功
热传递

3. 功(过程量)

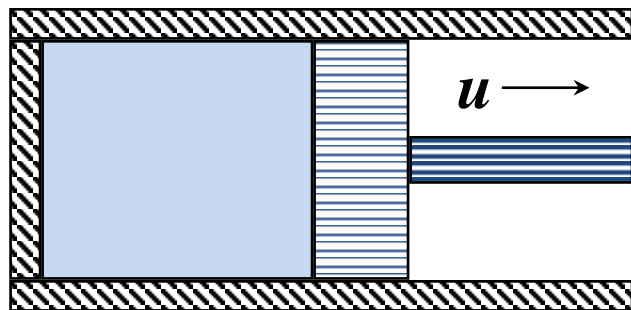
系统通过体积变化对外界所做的功 (体积功)

(1) 功的计算

$$dW = Fdl = pSdl$$

$$dW = pdV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$



膨胀过程: $dV > 0$ $dW > 0$ 正功

压缩过程: $dV < 0$ $dW < 0$ 负功

(2) 功的图示

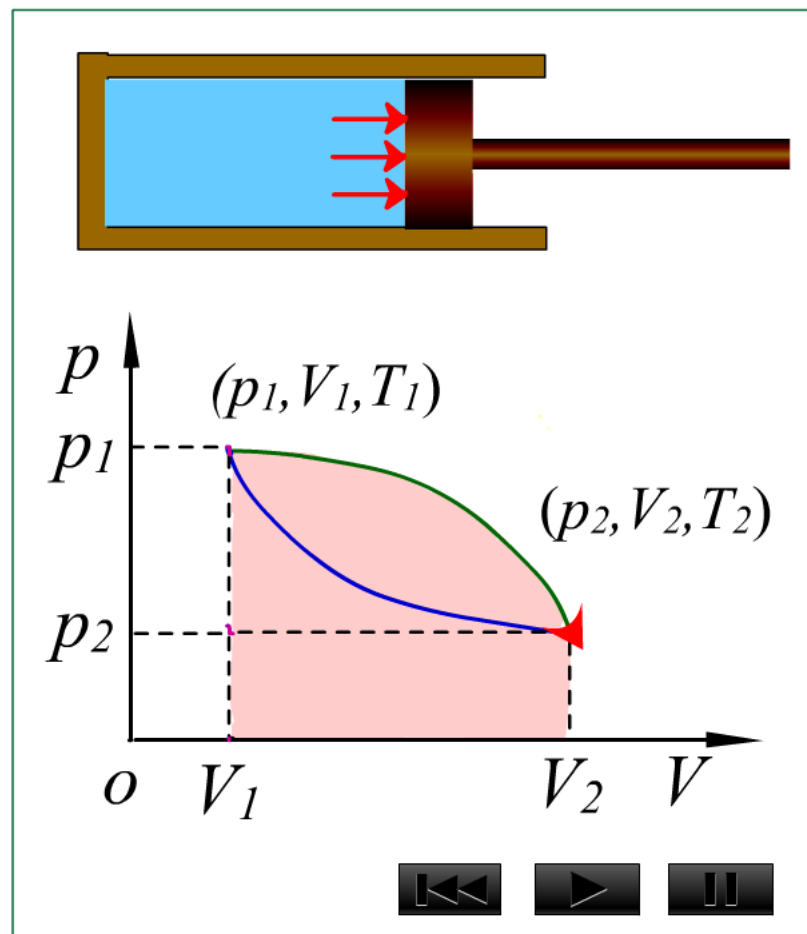
$$dW = p dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

气体所做的功等于 p - V 图上过程曲线下的面积。

注意： 系统所做的功不仅与始末状态有关，还与过程有关。

功是过程量



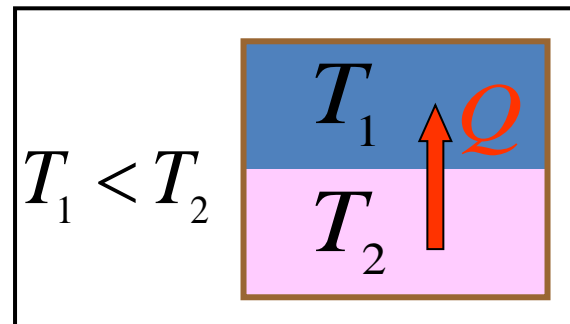
4. 热量(过程量)

通过传热方式传递能量的量度，系统和外界之间存在温差而发生的能量传递。

热量是过程量

热容

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{单位 } J \cdot K^{-1}$$



摩尔热容

$$C_m = \frac{dQ_m}{dT} \quad \text{单位 } J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

比热容

$$c = \frac{dQ}{m'dT} = \frac{C}{m'} \quad \text{单位 } J \cdot K^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

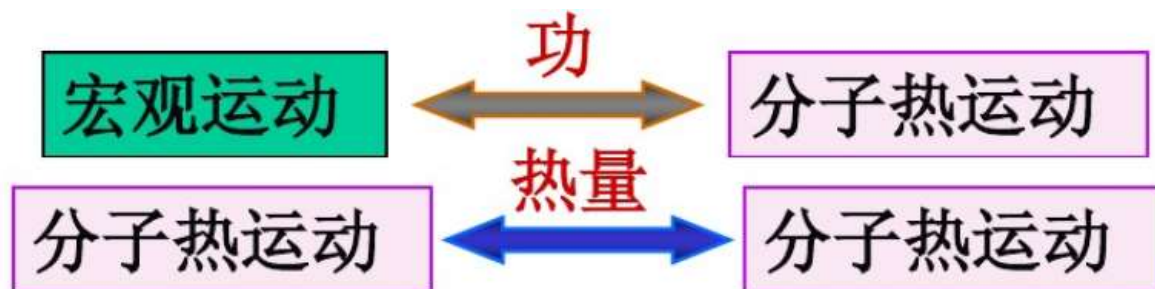
热容是过程量

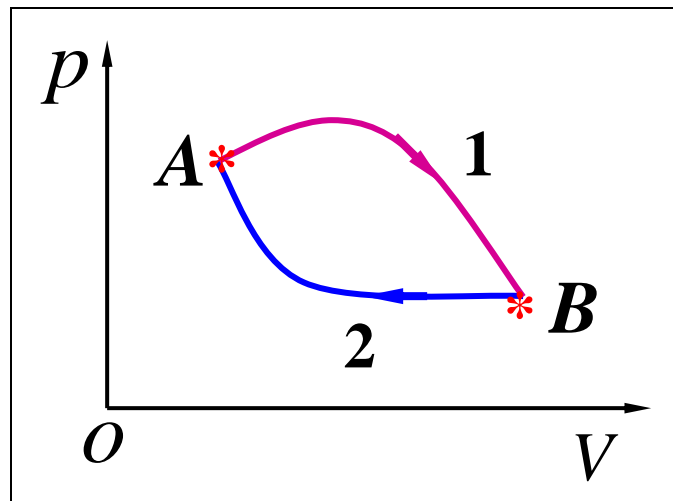
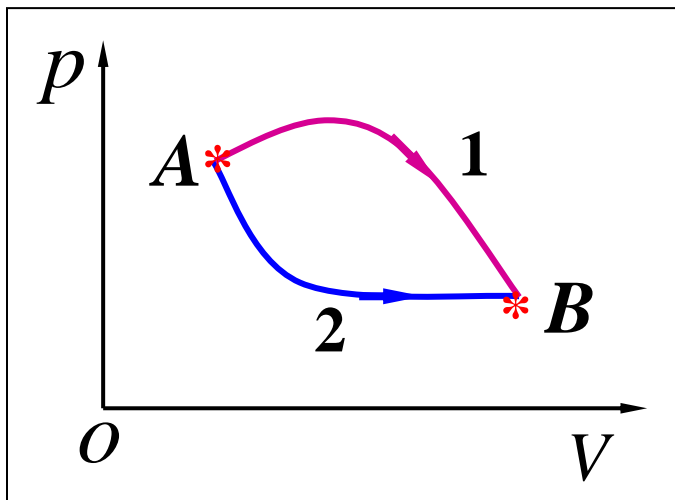
功与热量的异同

- 1) 都是过程量，与过程有关；
- 2) 使系统的状态改变，做功和传热是等效的；

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J} , \quad 1 \text{ J} = 0.24 \text{ cal}$$

- 3) 功与热量的物理本质不同。





$$-W_{A1B} + Q_{A1B} = -W_{A2B} + Q_{A2B}$$

$$-W_{A1B2A} + Q_{A1B2A} = 0$$

$$\Delta E_{AB} = C$$

$$\Delta E_{A1B2A} = 0$$

5. 内能 (状态量)

内能是状态量，是热力学系统状态的单值函数。

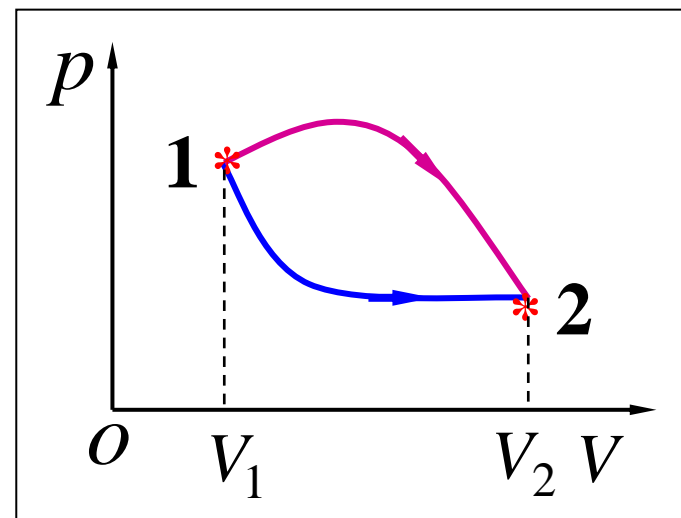
$$\text{理想气体} \quad E = \nu \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} PV$$

§13-2 热力学第一定律 内能

1. 热力学第一定律

系统从外界吸收的热量，一部分使系统的内能增加，另一部分使系统对外界做功。

$$\begin{aligned} Q &= E_2 - E_1 + W \\ &= \Delta E + W \end{aligned}$$



单位一致、符号统一

第一定律的符号规定

	Q	ΔE	W
+	系统吸热	内能增加	系统对外界做功
-	系统放热	内能减少	外界对系统做功

微变过程 $dQ = dE + dW = dE + p dV$

准静态过程 $Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV$

物理意义

1) 能量转换和守恒定律

另一种表述：**第一类永动机是不可能制成的。**

（第一类永动机：既不需要消耗任何燃料、也不需要提供其它能量，而又能对外不断自动做功的机器）

2) 实验经验总结，自然界的普遍规律.

2. 热力学第一定律对理想气体的应用

计算各过程的热量、功和内能的理论依据:

$$(1) \quad \begin{cases} dQ = dE + pdV \\ Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} pdV \end{cases}$$

解决过程中能量转换的问题

$$(2) \quad E = \nu \frac{i}{2} RT \quad (\text{理想气体的状态函数})$$

$$(3) \quad pV = \nu RT \quad (\text{理想气体的共性})$$

(4) 各过程的特性

四个基本过程

等体过程
等压过程
等温过程
绝热过程

§13-3 理想气体的等体过程和等压过程 摩尔热容

1. 等体过程 摩尔定体热容

特性 $dV = 0$

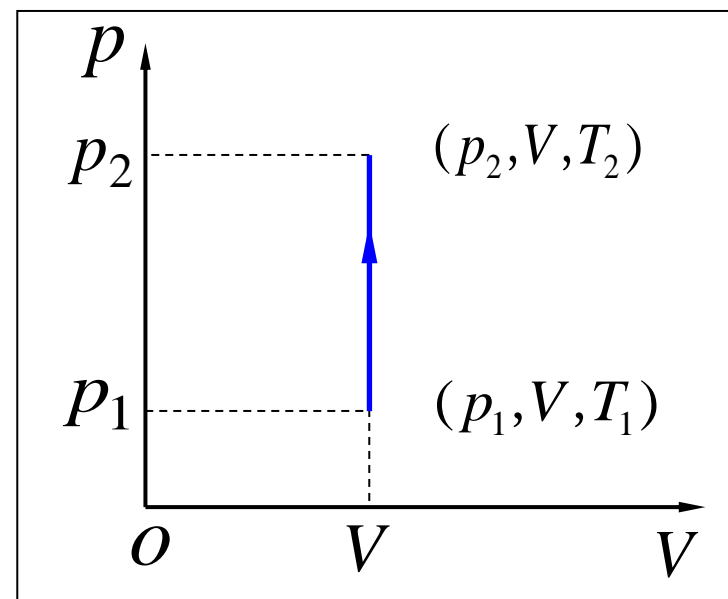
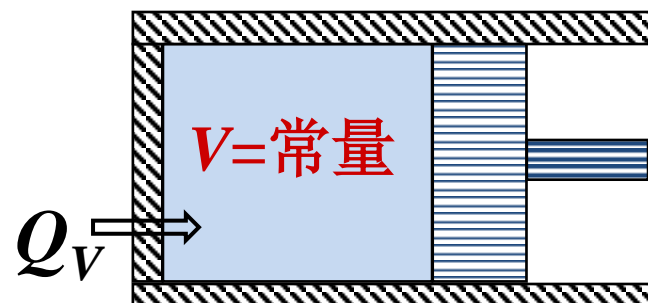
过程方程 $PT^{-1} = \text{常量}$

由热力学第一定律

$$dQ = dE + pdV$$

$$dW = pdV = 0$$

$$dQ_V = dE = \nu \frac{i}{2} R dT$$



在等体过程中，外界传给系统的热量全部用来增加系统的内能，系统对外不做功。

摩尔定体热容:

$$C_{V,m} = \frac{dQ_{V,m}}{dT} = \frac{dE}{dT}$$

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$$

理想气体的摩尔定体热容是一个只与分子自由度有关的量。

$$\nu \text{ mol 理想气体} \quad dQ_V = dE = \nu C_{V,m} dT$$

$$Q_V = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = E_2 - E_1 = \nu \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

2. 等压过程 摩尔定压热容

特性 $dp = 0$

过程方程 $VT^{-1} = \text{常量}$

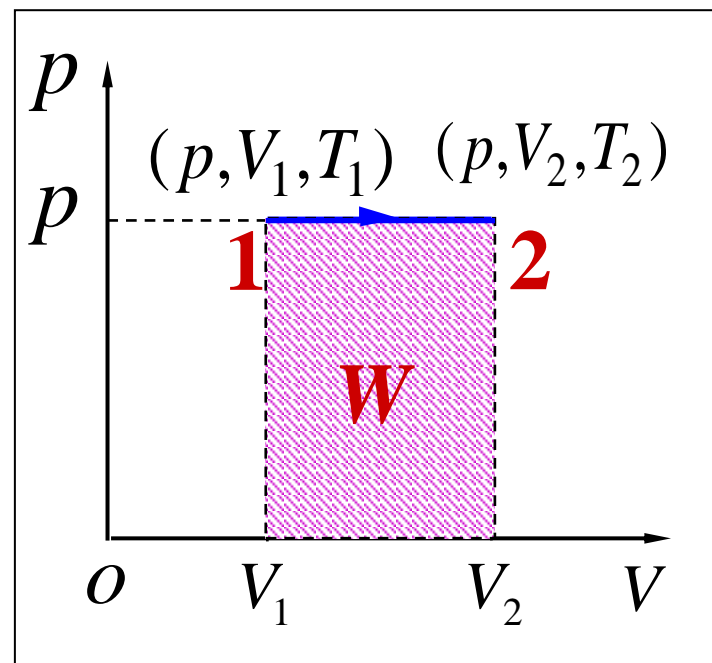
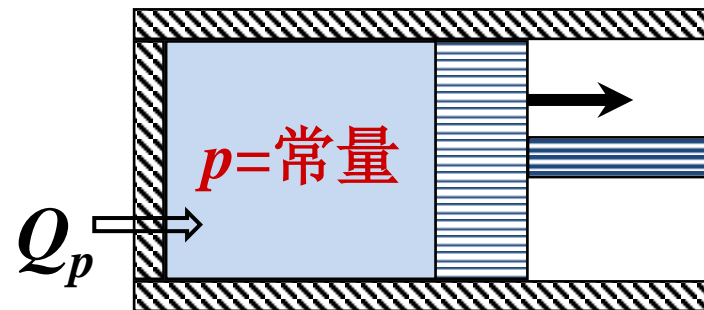
由热力学第一定律

$$dQ = dE + p dV$$

做功 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$

$$W = \nu R(T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} Q_p &= (E_2 - E_1) + W = \nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) + \nu R(T_2 - T_1) \\ &= \nu \frac{i+2}{2} R(T_2 - T_1) \end{aligned}$$



$$Q_p = \nu \frac{i+2}{2} R(T_2 - T_1)$$

摩尔定压热容: $C_{p,m} = \frac{dQ_{p,m}}{dT} = \frac{i+2}{2} R$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad \underline{\text{迈耶公式}}$$

1mol理想气体温度升高1K时，在等压过程中比在等体过程中多吸收8.31J的热量，用来转换为膨胀时对外做功。

摩尔热容比（绝热系数） $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i}$

$$\left\{ \begin{array}{l} W = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1) \\ Q_p = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1) \\ E_2 - E_1 = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) \end{array} \right.$$

3. 固体热容

组成固体的原子只有振动自由度 $i = 6$

根据能量均分定理，

原子的平均能量 $\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT = 3kT$

$$E_m = 3N_A kT = 3RT$$

$$C_m = \frac{dQ_m}{dT} \approx \frac{dQ_{V,m}}{dT} = \frac{dE_m}{dT}$$

$$C_m = 3R \approx 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

例1: 1mol单原子理想气体,由状态a(p_1, V_1),先等压加热至体积增大1倍至状态b,再等体加热至压强增大1倍至状态c, 请做出状态变化的P-V图,并求各个过程中对外做的功、内能变化以及吸收的热量.

解: 单原子理想气体 $i = 3$

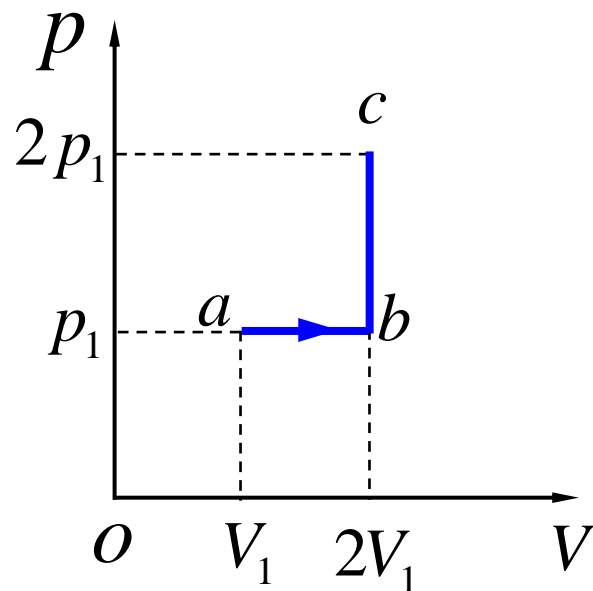
$$W_1 = p\Delta V = p_1 V_1$$

$$\Delta E_1 = \nu \frac{i}{2} R\Delta T = \frac{i}{2} \Delta(pV) = \frac{3}{2} p_1 V_1$$

$$Q_1 = \nu C_{p,m} \Delta T = \Delta E_1 + W_1 = \frac{5}{2} p_1 V_1$$

$$W_2 = 0 \quad \Delta E_2 = \frac{i}{2} \Delta(pV) = 3p_1 V_1$$

$$Q_2 = \nu C_{V,m} \Delta T' = \Delta E_2 = 3p_1 V_1$$



§13-4 理想气体的等温过程和绝热过程

1. 等温过程

特征 $dT = 0$

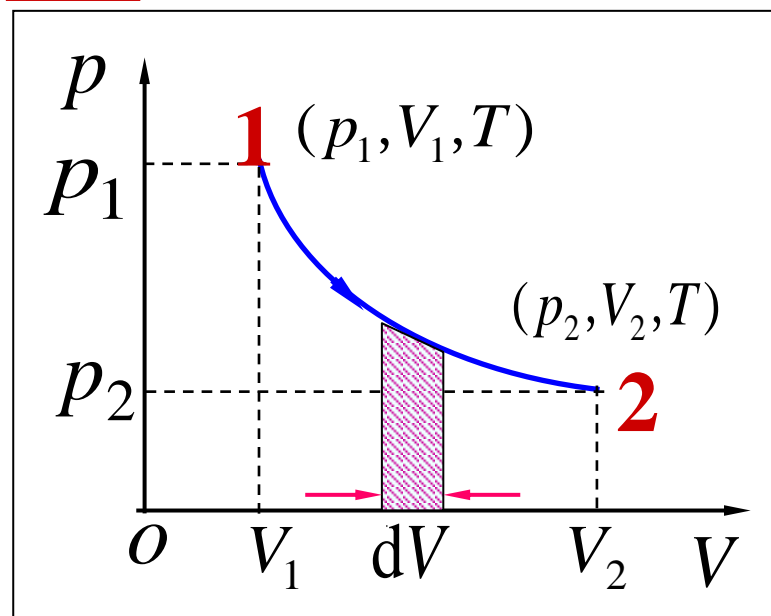
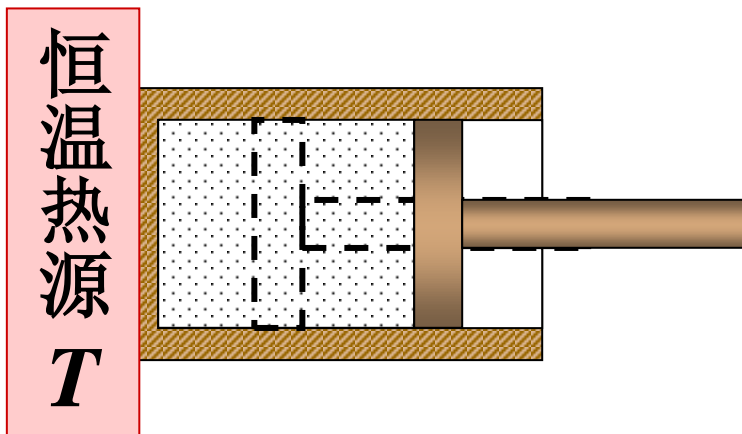
过程方程 $pV = \text{常量}$

由热力学第一定律

$$dQ = dE + pdV \quad dE = 0$$

$$\text{做功 } W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pV}{V} dV$$

$$Q = W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



在等温过程中系统吸收的热量全部转化为对外做功，系统内能保持不变。

2. 绝热过程

与外界无热量传递的过程

特征 $dQ = 0$

由热力学
第一定律

$$dW + dE = 0$$

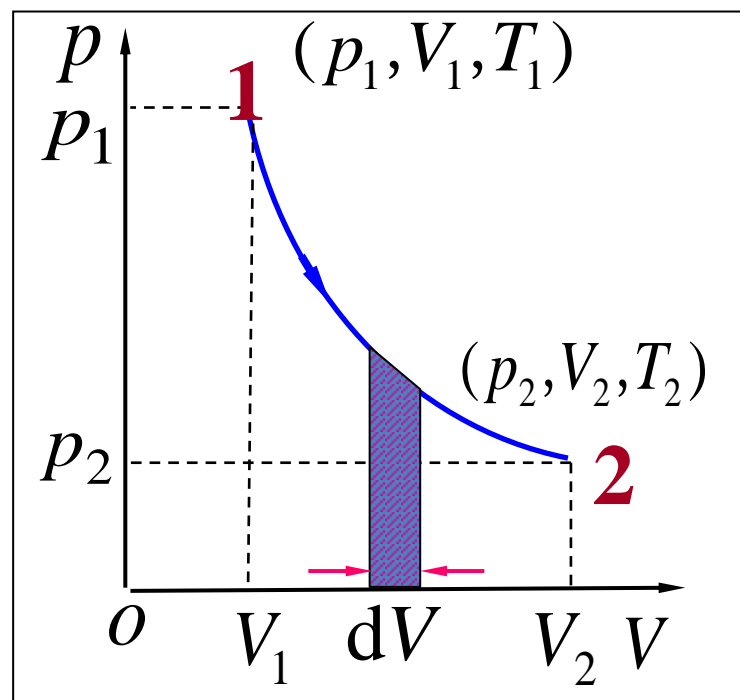
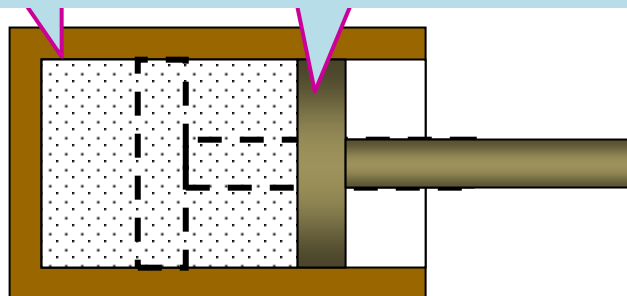
$$dW = -dE$$

$$dE = \nu C_{V,m} dT$$

$$dW = p dV = -\nu C_{V,m} dT$$

$$W = -\nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = -\Delta E$$

绝热的汽缸壁和活塞



在绝热过程中，系统对外界作的功，完全来自内能的减少。同时状态参量 p 、 V 、 T 都变化。

若已知 p_1, V_1, p_2, V_2 及 γ

$$W = C_{V,m} \left(\frac{p_1 V_1}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right) = \frac{C_{V,m}}{C_{p,m} - C_{V,m}} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

◆ 绝热过程方程（绝热方程）

绝 热 方 程	$pV^\gamma = C$ $V^{\gamma-1}T = C'$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C''$
------------------	--

注意三个常数各不相同，决定于气体质量和初始状态。

3. 绝热线和等温线

等温线 $pV = \text{常量}$

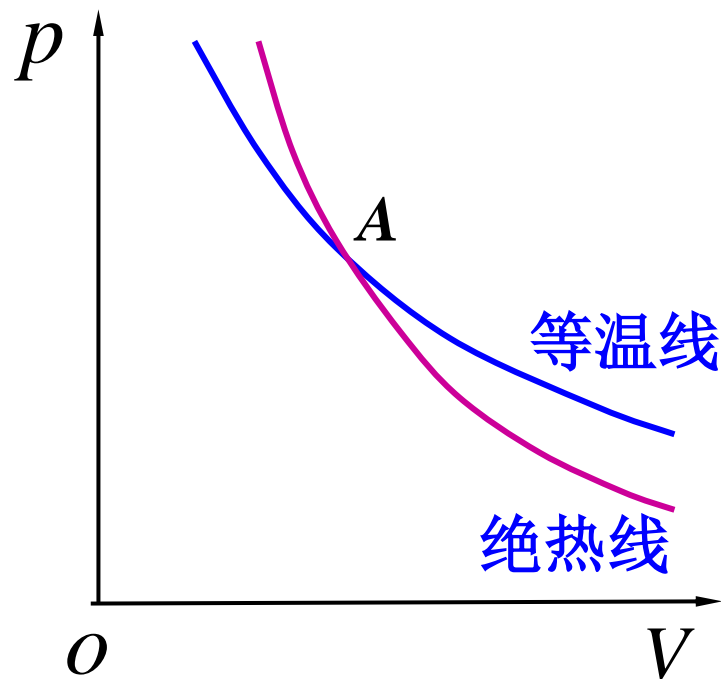
$$p dV + V dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$$

绝热线 $pV^\gamma = \text{常量}$

$$\gamma p V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_a = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$$



绝热线比等温线更陡

原因：等温过程中压强的减小仅由体积增大所致，绝热过程中压强的减小由体积增大和温度降低两个原因所致。

4. 多方过程

实际过程:

$$pV^n = C$$

理想气体的多方方程

n 称为多方指数

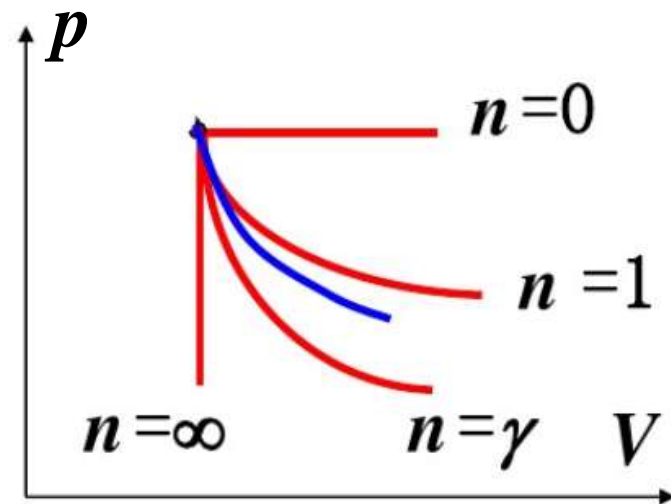
四种基本过程是多方过程的特例

1) $n=0$ $p = C$ 等压过程

2) $n=1$ $pV = C$ 等温过程

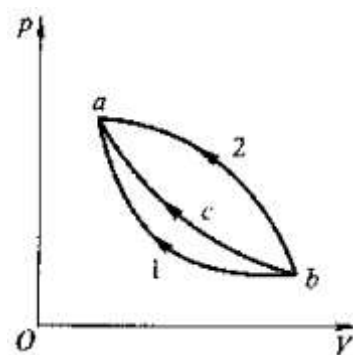
3) $n=\gamma$ $pV^\gamma = C$ 绝热过程

4) $n=\infty$ $V = \frac{C}{p^{1/n}} = C$ 等体过程

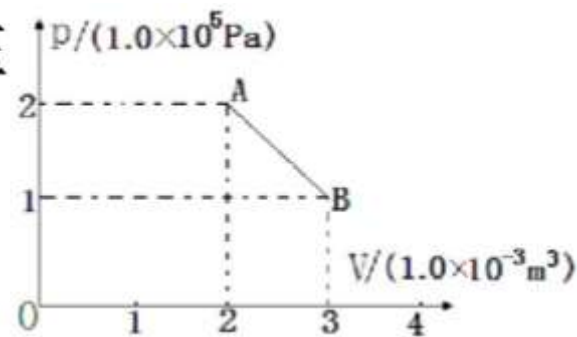


今日作业：13-1；13-9；13-11；13-12

13-1 如图所示， bca 为理想气体绝热过程， $b1a$ 和 $b2a$ 是任意过程，则上述两过程中气体做功与吸收热量的情况



13-9 如图所示，一定量的空气，开始在状态A，其压强为 $2.0 \times 10^5 Pa$ ，体积为 $2.0 \times 10^{-3} m^3$ ，沿直线AB变化到状态B后，压强变为 $1.0 \times 10^5 Pa$ ，体积变为 $3.0 \times 10^{-3} m^3$ ，求此过程中气体所做的功。



13-11 一定量的空气，吸收了 $1.71 \times 10^3 J$ 的热量，并保持在 $1.0 \times 10^5 Pa$ 下膨胀，体积从 $1.0 \times 10^{-2} m^3$ 增加到 $1.5 \times 10^{-2} m^3$ ，问空气对外作了多少功？它的内能改变了多少？

13-12 $0.1 kg$ 的水蒸气自 $120^\circ C$ 加热升温到 $140^\circ C$ ，问
(1) 在等体过程中，(2) 在等压过程中，各吸收了多少热量？根据实验测定，已知水蒸气的摩尔定压热容 $C_{p,m} = 36.21 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ，摩尔定体热容 $C_{v,m} = 27.82 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。